Über die

N-Oxychlorphosphine des Mesidins, Pseudocumidins und Phenetidins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Johannes Höfker

aus Wybelsum (Preussen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Einleitung.

In der aliphatischen Reihe sind bis jetzt noch keine organischen Amide der Phosphorsäure erhalten worden, eine Anzahl hingegen in der aromatischen Reihe, und zwar stellte H. Schiff[1] das Orthophosphorsäureanilid

$$PO(C_6H_5NH)_3$$

dar, mit welcher Verbindung sich später A. Michaelis und von Soden[2] näher beschäftigten, um dieselbe mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphinoxyd

$$(C_6H_4NH_2)_3PO$$

zu vergleichen.

P. Rudert[3] erhielt die entsprechenden homologen Verbindungen: das Orthophosphorsäure-ortho- und para-Toluid, indem er aus einem Scheidetrichter Phosphoroxychlorid (1 Molekül) auf Toluidin (6 Moleküle), welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, tropfen liess und sodann den Kolbeninhalt kurze Zeit erhitzte. Nach Entfernung des noch vorhandenen freien Toluidins vermittelst salzsäurehaltigen Wassers wurde der Körper in Alkohol gelöst, woraus die Ver-

[1] Ann. 101. 303.

[2] Ann. 229. 335.

[3] Inaug.-Diss. Rostock 1892.

bindung nach einiger Zeit in hellrosenroten Nadeln krystallisierte.

Auch gelang es P. Rudert[1] die Di-p-toluido-o-phosphorsäure

$$(C_6H_4CH_3NH)_2P\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

und die Di-o-toluido-o-phosphorsäure darzustellen.

Weitere Untersuchungen über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine stellte Schulze[2] an, indem derselbe nicht, wie von Soden und Rudert, vom freien Anilin ausging, sondern auf Anregung von A. Michaelis salzsaures Salz benutzte.

Bei Anwendung von einem Molekül salzsauren Anilins und einem Molekül Phosphoroxychlorids gelangte Schulze sehr leicht zu dem Monoanilidophosphorsäurechlorid

$$C_6H_5NHP\begin{matrix}O\\Cl_2,\end{matrix}$$

von welcher primären Verbindung bereits früher ein Derivat, der Phenylester obiger Verbindung, von O. Wallach und Heymer[3] erhalten worden ist, indem dieselben Anilin und Phenol zu Phosphoroxychlorid tropften und das entstandene Produkt mit Natronlauge behandelten.

Auch gelang es Schulze, zahlreiche Ester der primären Verbindung sowie die sekundäre Verbindung $(C_6H_5NH)_2POCl$ zu erhalten.

Um eine einheitliche Nomenklatur für diese Verbindungen einzuführen, bezeichnete Schulze auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis, zum Unterschiede von den wahren Chlorphosphinen und Oxychlorphosphinen, bei denen PCl_2 resp. $POCl_2$ an Kohlenstoff gebunden ist, diese Verbindungen als n-Oxychlorphosphine.

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[2] Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[3] Ber. 1875.
[4] Ber. 27, 2556.

Um das Dianilin-n-oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$, sowie das Di-p-Toluidin-n-oxychlorphosphin und das Di-o-Toluidinoxychlorphosphin darzustellen, erhitzte Schulze[1] ein Gemisch von 2 Molekülen salzsauren Salzes mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler.

Aus diesen Verbindungen erhielt Schulze auch die entsprechenden Säuren als schön krystallisierende Körper. Während Schulze angeführte Verbindungen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Salz erhielt, musste Otto bei der Darstellung des Diphenylamin-n-oxychlorphosphins vom freien Diphenylamin ausgehen, und zwar erzielte er die beste Ausbeute, indem er ein Molekül trocknes Diphenylamin mit 2 Molekülen Phosphoroxychlorid im Schiessrohr 12 Stunden auf 160° C. erhitzte und den Inhalt der Röhre ½ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit wasserfreiem Petroläther auszog.

Die betreffenden Salze der Diphenylamin-n-phosphinsäure

$$O=P<\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\(OH)_2\end{matrix}$$

erhielt Otto durch Behandeln des Diphenylamin-n-oxychlorphosphins mit Alkalien, insbesondere mit heissem Ammoniak. Durch Salzsäure entstand sodann die Diphenylamin-n-phosphinsäure.

Durch Erhitzen von einem Molekül Phosphoroxychlorid mit zwei Molekülen salzsauren p-Chloranilins auf dem Wasserbade wurde von Otto das p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin

$$C_6H_4ClNHPOCl_2$$

in schönen weissen Nadeln, welche sich sehr leicht zersetzen, erhalten.

Auch die dementsprechende Säure

$$O=P\begin{matrix}NHC_6H_4Cl\\OH\\OH,\end{matrix}$$

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1894.

die weder Schulze beim Anilin, noch Herbst bei den Xylidinen erhalten konnten, stellte derselbe dar.

Hingegen gelang es Otto nicht, das sekundäre Oxychlorphosphin des p-Chloranilins, das Schulze beim Anilin leicht erhalten konnte, rein darzustellen, wohl aber die entsprechende Säure, also die Di-p-Chloranilin-n-phosphinsäure

$$O=P\begin{cases} NHC_6H_4Cl \\ NHC_6H_4Cl \\ OH, \end{cases}$$

welche durch Behandeln des unreinen sekundären Chlorphosphins mit Alkalien und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhalten wurde. Beim starken Erhitzen des rohen, wachsartigen Chloranilin-n-oxy-chlorphosphins über freier Flamme beobachtete Otto eine interessante Reaktion. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte unter starker Aufblähung und Abspaltung von Salzsäure in wenigen Minuten zu schneeweissen Nadeln, die, aus heissem Eisessig umkrystallisiert, analysenrein erhalten wurden und sich als eine Oxyphosphazoverbindung

$$\begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix}\!\!>\!PO$$

ergaben.

Nach diesem Resultate schien es nicht uninteressant, die höheren Homologen des Anilins hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Phosphoroxychlorid zu untersuchen und die Eigenschaften des etwa erhaltenen Oxychlorphosphins festzustellen.

Ich habe deshalb auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis das Verhalten des Mesidins und Pseudocumidins und im Anschluss hieran des Phenetidins bezw. der salzsauren Salze gegen Phosphoroxychlorid untersucht. Ich konnte so leicht die primären N-Oxychlorphosphine und deren Derivate erhalten, während sich die sekundären N-Oxychlorphosphine nicht isolieren liessen.

Statt derselben wurden stets Oxyphosphazoverbindungen erhalten, welche sich, entsprechend der Gleichung

$$[C_6H_2(CH_3)_3NH]_2POCl =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3N:PONHC_6H_2(CH_3)_3 + HCl,$$

bildeten. Es ist also die Entstehung derartiger Verbindungen nicht auf die Halogenderivate des Anilins beschränkt, sondern es lassen sich diese auch leicht aus den Methylderivaten erhalten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Mesidin.

Mesidin-n-Oxychlorphosphin.

$C_6H_2(CH_3)_3NH.POCl_2$.

Zur Ausführung der Reaktion verfuhr ich zunächst in der Weise, dass ich 20 g feingepulvertes, trocknes salzsaures Mesidin, das durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Mesidinlösung erhalten wurde, mit 60 g Phosphoroxychlorid im Sandbade 3 Stunden erhitzte. Die so unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure erhaltene gelbe, klare Flüssigkeit filtrierte ich vermittelst Glaswolle in einen Fraktionskolben, woraus das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestilliert wurde. Der Kolbeninhalt wurde darauf so lange am Rückflusskühler mit niedrig siedendem, wasserfreiem Petroläther gekocht, bis sich nichts mehr in Petroläther löste. Aus diesem Auszuge schieden sich nach einigen Stunden schneeweisse Krystalle als Nadeln aus. Da jedoch die auf diese Weise erhaltene Menge des krystallisierten Körpers sehr gering war, $^1/_2$ g bei 20 g angewandtem salzsauren Mesidin, so versuchte ich, denselben durch Arbeiten bei niedriger

Temperatur direkt rein zu gewinnen, ohne genötigt zu sein, denselben aus Petroläther umzukrystallisieren. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat fast keine Reaktion ein, dagegen erfolgte diese leicht und glatt beim Erhitzen im Ölbade auf 125° bis 140° C. Es wurden also 20 g reines, staubtrocknes salzsaures Mesidin mit 60 g Phosphoroxychlorid so lange bei 125—140° C. erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand und sich sämtliches salzsaure Mesidin gelöst hatte.

Nach 3 Stunden war die Reaktion beendigt. Die hellbraune, ölige Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einer kompakten Masse erstarrte, wurde mit vollständig wasserfreiem Petroläther überschichtet und sodann der Kolbeninhalt einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war der Kolbeninhalt sehr schön krystallinisch geworden. Um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu entfernen, wurde der schneeweisse Krystallbrei noch einige Male mit Petroläther ausgezogen, sodann schnell mit Filtrierpapier abgepresst und in einem Exsikkator über Paraffin und Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Die so erhaltenen Krystalle bilden schöne, weisse Nadeln, die sich sehr leicht zersetzen, auch sogar im Exsikkator; infolgedessen war für die Analysen stets frisch dargestelltes n-Oxychlorphosphin des Mesidins erforderlich. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Die Analysen des Mesidin-n-oxychlorphosphins

$$C_6H_2(CH_3)_3NHPOCl_2$$

gaben nach sorgfältigem Abpressen der frisch umkrystallisierten Verbindung folgende Resultate:

I. Chlorbestimmung.

0,1414 g angewandter Substanz gaben 0,1598 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 27,96% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	27,96 %.

II. Chlorbestimmung.

0,1804 g angewandter Substanz gaben 0,2090 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 28,66 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	28,66 %.

III. Chlorbestimmung.

0,1524 g angewandter Substanz gaben 0,1726 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 28,02 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	28,02 %.

I. Phosphorbestimmung.

0,2532 g angewandter Substanz gaben 0,1096 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,09 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,30 %.	12,09 %.

II. Phosphorbestimmung.

0,2196 g angewandter Substanz gaben 0,0974 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,39 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,30 %.	12,39 %.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk im einerseits geschlossenen Rohr ausgeführt. Desgleichen bestimmte ich den Phosphorgehalt, indem ich die Substanz mit Ätzkalk in einem offenen 8 mm weiten Rohr im Sauerstoffstrome zunächst glühte, sodann den Röhreninhalt in Salpetersäure löste und in bekannter Weise mit Molybdänflüssigkeit fällte.

Der Körper $C_6H_2(CH_3)_3NHPOCl_2$ schmilzt bei 155° C. zu einer klaren Flüssigkeit. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Petroläther. An der Luft ist das Mesidin n-oxychlorphosphin nicht beständig und zerfällt in seine Componenten: Mesidin, Phosphorsäure und Salzsäure.

Alkalien lösen die Verbindung leicht, indem eine Lösung des Salzes der Mesidin-n-phosphinsäure entsteht,

aus der sich aber durch Säuren die N-Phosphinsäure nicht abscheiden lässt. Dieselbe zerfällt vielmehr stets in Mesidin und Phosphorsäure.

Mesidin-n-phosphinsäurephenylester.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\OC_6H_5\\OC_6H_5.\end{matrix}$$

Analog der Darstellung des Phenolesters des p-Chloranilin-n-phosphins, den Otto in schönen, grossen Tafeln erhielt, nahm ich die Veresterung vor, indem ich zwei Moleküle Phenol, das ich vorher einer Fraktionierung unterwarf, um es vollständig wasserfrei zu erhalten, auf ein Molekül frisch dargestelltes Mesidin-n-oxychlorphosphin einwirken liess. Bereits in der Kälte trat eine Reaktion ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, war die Veresterung beendigt und hatte sich ein dickes, braunes Öl gebildet, das nach dem Erkalten sehr bald zu einer harten Masse erstarrte. Um den Ester krystallinisch zu erhalten, wurde die kompakte Masse in absolutem Alkohol gelöst, woraus sich bald kleine weisse Nadeln ausschieden, die, von der Mutterlauge befreit und nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den gewünschten Ester in vollständig reinem Zustande ergaben.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Stickstoffbestimmung.

0,3019 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 22° C. 9,6 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,66 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,2224 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 25° C. 8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,05 % N.

Verbrennung.

0.2742 g angewandter Substanz ergaben 0,1509 H_2O und 0,6906 CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,11 % H und 68,57 % C.

Für die Verbindung

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

wurde

Berechnet:	Gefunden.	
	I.	II.
N = 3,81 %	3,66 %	4,05 %
H = 5,99 %	6,11 %	—
C = 68,66 %.	68,57 %	—

Der Mesidin-n-phosphinsäurephenylester krystallisiert in kleinen weissen Nadeln, die bei 238° C. zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen. Ausser in Alkohol ist der Ester löslich in Äther und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser.

Eine Verseifung durch Säuren und Alkalien tritt sehr schwer ein.

Mesidin-n-phosphinsäureäthylester.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Um obige Verbindung zu erhalten, wurden 6 g Mesidin-n-oxychlorphosphin in einem Überschuss von absolutem Alkohol gelöst und in einem Kölbchen gelinde erwärmt. Sehr bald begann die Veresterung, indem ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit zu beobachten war. Nach einem nochmaligen schwachen Erwärmen von kaum 15 Minuten war eine vollständige Veresterung eingetreten.

Um den überschüssigen Alkohol zu entfernen, überschichtet man die Lösung mit Wasser und schüttelt im Scheidetrichter, wodurch sich der Ester als gelbes Öl bald zu Boden setzt. Darauf wurde das Öl in Äther

gelöst und die ätherische Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet. Nach einigen Tagen schieden sich kleine Blättchen aus, die, auf Thontellern von der Mutterlauge befreit, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Für die Analysen wurde der Ester nochmals aus Äther umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

0,1384 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 23° C. 6,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 5,29 % N.

Verbrennung.

0,1878 g angewandter Substanz ergaben 0,1406 g H_2O und 0,3961 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 8,32 % H und 57,52 % C.

Für diese Verbindung wurde

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,17 %	5,29 %
H = 8,12 %	8,32 %
C = 57,56 %.	57,52 %.

Der Mesidin-n-phosphinsäureäthylester krystallisiert aus Äther in schwach gelben, weichen Blättchen, die bei 62° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. In Alkohol, Äther und Chloroform ist der Äthylester löslich, unlöslich hingegen in kaltem Wasser; von heissem Wasser wird er sofort zersetzt und, mit Alkalien behandelt, tritt eine Verseifung ein.

Mesidin-n-phosphinsäure-p-kresylester.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\ OC_6H_4CH_3\\ OC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Während Schulze den Kresylester beim Anilin-n-oxychlorphosphin nur unter Anwendung einer höheren Temperatur eben so leicht wie den Phenylester erhielt.

gelang es Otto nicht, auf diese Weise die dementsprechende Verbindung darzustellen. Erst nach fünfstündigem Erhitzen auf 200° C. im Schiessrohr vermochte er diesen Ester zu erhalten.

Bei der Darstellung des Mesidin-n-phosphinsäure-p-kresylesters verfuhr ich folgendermassen:

Ein Molekül Mesidin-n-oxychlorphosphin wurde mit 2 Molekülen p-Kresol, das durch Fraktionieren entwässert war, in einem Kölbchen im Ölbade auf 180° C. erhitzt.

Sobald der Kolbeninhalt flüssig geworden war, trat die Veresterung ein, die nach Verlauf von 20 Minuten beendigt war. Die dicke, ölige Masse, die sich gebildet hatte, und die beim Erkalten zu einer zähen Masse erstarrte, löste ich in Alkohol und kochte die Lösung mit frisch geglühter Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Alkohols schieden sich bald hellbraune Blättchen aus, die ich auf Thontellern von der Mutterlauge trennte und über Schwefelsäure trocknete.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Alkohol wurde der Ester rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,2257 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 21° C. 7,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,76 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,50 %.	3,76 %.

Der Mesidin-n-phosphinsäure-p-kresylester krystallisiert aus Alkohol in hellbraunen Blättchen, die bei 203° C. schmelzen. In Alkohol und Äther ist der Ester leicht löslich, in Wasser unlöslich. Säuren und Alkalien greifen den Körper nicht an.

Einwirkung von Anilin auf das Mesidin-n-oxychlorphosphin.

Mesidindianilin-n-Phosphinoxyd.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Zu dieser Verbindung gelangte ich, indem ich ein Molekül Mesidin-n-oxychlorphosphin mit 4 Molekülen Anilin, das vorher über Kaliumhydrat getrocknet und fraktioniert wurde, in einem Kölbchen gelinde erhitzte. Sehr bald trat eine Reaktion ein, die nach stärkerem Erhitzen sich heftig steigerte. Nach Beendigung der Reaktion erhielt ich ein gelblich braunes Gemisch, das nach dem Erkalten zu einer harzigen Masse erstarrte. Um das überschüssige Anilin zu entfernen, versetzte ich die Masse mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Anilin in salzsaures Anilin übergeführt wurde, das ich einige Male mit Wasser auszog. Die zurückgebliebene amorphe Masse löste ich in Alkohol, woraus sich gar bald schöne weisse Nadeln ausschieden, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und auf Thontellern getrocknet wurden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Stickstoffbestimmung.

0,1632 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 768 mm und einer Temperatur von 24° C. 16,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,46 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1875 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 23° C. 19,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,71 % N.

Verbrennung.

0,2571 g angewandter Substanz ergaben 0,1562 g

H_2O und 0,6491 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,75 % H und 68,86 % C.

Für die Verbindung wurde

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 11,51 %	11,46 %	11,71 %
H = 6,58 %	6,65 %	—
C = 69,04 %	68,86 %	—

Die gemischt tertiäre Verbindung des Mesidins

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}=O\\ NHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$$

schmilzt bei 193° C., ist unlöslich in Wasser und gegen Säuren und Alkalien beständig.

Mesidin-n-phosphinoxyd.

$$O=P\begin{matrix}NHC_6H_2(CH_3)_3\\ NHC_6H_2(CH_3)_3\\ NHC_6H_2(CH_3)_3.\end{matrix}$$

Um obige Verbindung zu erhalten, erhitzte ich in einem Reagensglase 6 Moleküle Mesidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid gelinde über der Flamme, wobei bald eine heftige Reaktion und eine Braunfärbung der Masse eintrat. Das Erhitzen wurde eingestellt, nachdem sich alles verflüssigt hatte. Sodann goss ich den Inhalt in kaltes Wasser, worin derselbe sofort zu einer Masse ohne jegliche Struktur erstarrte.

Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser, um das gebildete salzsaure Mesidin vollständig zu entfernen, wurde die zurückgebliebene amorphe Masse auf Thontellern getrocknet und die Verbindung nach Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von gelben Blättchen erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Stickstoffbestimmung.

0,1424 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Temperatur von 22° C. 12 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,5 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1448 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 23° C. 12,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,71 % N.

Verbrennung.

0,2041 g angewandter Substanz ergaben 0,1534 g H_2O und 0,5386 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 8,30 % H und 71,96 % C.

Für die Verbindung wurde

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N =	9,35 %	9,50 %	9,71 %
H =	8,01 %	8,30 %	—
C =	72,16 %	71,96 %	—

Das Mesidin-n-phosphinoxyd krystallisiert in gelben Blättchen, die bei 230° C. schmelzen, in Alkohol löslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich und in Wasser unlöslich sind. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen die Verbindung nicht an.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Pseudocumidin.

Pseudocumidin-n-Oxychlorphosphin.

$C_6H_2(CH_3)_3NH.POCl_2$.

Auf ähnliche Weise, wie ich vorstehende Verbindungen des Mesidins erhalten habe, stellte ich auch die dementsprechenden Verbindungen des Pseudocumidins dar, und zwar liess ich, um das Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin

$C_6H_2(CH_3)_3NH.POCl_2$

zu erhalten, auf 15 g salzsaures Pseudocumidin, das durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Pseudo-

cumidinlösung entstand, 45 g Phosphoroxychlorid im Ölbad bei 140—150° C. einwirken.

Nach Verlauf von 2 Stunden hatte die Salzsäuregasentwicklung aufgehört, und der ganze Kolbeninhalt war in ein dickes, gelbes Öl übergegangen. Da beim Erkalten das Öl bald erstarrte, so war es zweckmässig, den Kolbeninhalt, so lange derselbe noch flüssig war, mit wasserfreiem Petroläther einige Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt zu einem Krystallbrei. Um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu entfernen, wurde der Kolbeninhalt noch einige Male mit Petroläther ausgezogen und sodann schnell mit Filtrierpapier getrocknet und im Exsikkator über Paraffin und Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt.

Die Analysen des Pseudocumidin-n-oxychlorphosphins ergaben folgende Zahlen:

I. Chlorbestimmung.

0,2082 g angewandter Substanz ergaben 0,2346 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 27,88 % N.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	27,88 %.

II. Chlorbestimmung.

0,2173 g angewandter Substanz ergaben 0,2450 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 27,89 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	27,89 %.

III. Chlorbestimmung.

0,1466 g angewandter Substanz ergaben 0,1688 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 28,47 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,17 %.	28,47 %.

I. Phosphorbestimmung.

0,17,26 g angewandter Substanz ergaben 0,0785 g $P_2O_7Mg_2$, entsprechend einem Gehalte von 12,70 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,30 %.	12,70 %.

II. Phosphorbestimmung.

0,2184 g angewandter Substanz ergaben 0,0973 g $P_2O_7Mg_2$, entsprechend einem Gehalte von 12,44 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,30 %.	12,44 %.

Das Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin krystallisiert in schönen, weissen Nadeln, die bei 122° C. schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Petroläther. Von Wasser wird die Verbindung sofort zersetzt. Alkalien lösen dieselbe leicht, indem eine Lösung des Salzes der Pseudocumidin-n-phosphinsäure entsteht, aus der sich aber durch Säuren die N-Phosphinsäure nicht abscheiden lässt. Dieselbe zerfällt vielmehr stets in Pseudocumidin und Phosphorsäure.

Pseudocumidin-n-phosphinsäurephenylester.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\OC_6H_5\\OC_6H_5.\end{matrix}$$

Obigen Ester stellte ich dar, indem ich in einem Kölbchen 2 Moleküle wasserfreien Phenols auf ein Molekül Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin einwirken liess. Nach gelindem Erwärmen trat lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Salzsäuregas ein. Sobald die Veresterung beendigt war, hatte sich ein dickes, braunes Öl gebildet, das nach dem Erkalten bald zu einer harten Masse erstarrte. Aus Alkohol einige Male umkrystallisiert, wurde der Ester in schönen, weissen Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Stickstoffbestimmung.

0,2331 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 25° C. 8,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,10 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,2114 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 24° C. 7,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,91 % N

Verbrennung.

0,0987 g angewandter Substanz ergaben 0,0550 g H_2O und 0,2478 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,19 % H und 68,47 % C.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N =	3,81 %	4,10 %	3,91 %
H =	5,99 %	6,19 %	—
C =	68,66 %.	68,47 %	—

Der Pseudocumidin-n-phosphinsäurephenylester krystallisiert in weissen Nadeln, die bei 189° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Ausser in Alkohol ist der Ester löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Pseudocumidin-n-phosphinsäureäthylester.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Um zu diesem Ester zu gelangen, wurden in einem Kölbchen 4 g Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin in einem Überschuss von absolutem Alkohol gelöst. Sodann wurde der Kolbeninhalt gelinde erwärmt, wodurch sehr bald die Veresterung eintrat. Nachdem dieselbe beendigt war, wurde die Lösung mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter geschüttelt, um den überschüssigen Alkohol zu entfernen. Das gelbe Öl, das sich im Scheidetrichter zu Boden gesetzt hatte, wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Ester in Form von gelben Blättchen erhalten. Um die Krystalle

analysenrein zu erhalten, war ein mehrmaliges Umkrystallisieren erforderlich.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,1464 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 24° C. 7 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 5,34 % N.

Verbrennung.

0,1471 g angewandter Substanz ergaben 0,1111 g H_2O und 0,3093 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 8,39 % H und 57,35 % C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,17 %	5,34 %
H = 8,12 %	8,39 %
C = 57,56 %.	57,35 %.

Die gelben Blättchen dieses Esters schmelzen bei 88° C. zu einer klaren Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Chloroform ist der Ester löslich, unlöslich in kaltem Wasser. Mit heissem Wasser behandelt, tritt eine Zersetzung ein, und Alkalien verseifen diesen Äthylester.

Pseudocumidin-n-phosphinsäure-p-kresylester.

$$C_6H_4(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\ OC_6H_4CH_3\\ OC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Esters wurden 2 Moleküle entwässertes p-Kresol mit einem Molekül Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin in einem Reagensglase über freier Flamme erhitzt. Nach Verlauf von einigen Minuten war die Veresterung beendigt. Das gebildete braune Öl, das beim Erkalten sehr bald zu einer harten Masse erstarrte, wurde in Alkohol gelöst und sodann mit reiner Tierkohle gekocht. Aus der abfiltrierten alkoholischen Lösung krystallisierte nach einiger Zeit der Ester in gelblich braunen Blättchen, die auf Thontellern von der Mutterlauge getrennt wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

0,2038 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 23° C. 6,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,59 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,50 %.	3,59 %.

Dieser Ester schmilzt bei 143° C., ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und gegen Säuren und Alkalien beständig.

Einwirkung von Anilin auf Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin.

Pseudocumidindianilin-n-phosphinoxyd.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\ NHC_6H_5\\ NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Obige Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen von 4 Molekülen Anilin, das vorher fraktioniert und über Kaliumhydrat getrocknet war, mit einem Molekül Pseudocumidin-n-oxychlorphosphin. Bereits nach gelindem Erwärmen trat eine Einwirkung ein, und der Kolbeninhalt bildete nach Beendigung der Reaktion ein braunes Gemisch, das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. Der Inhalt wurde sodann mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch das überschüssige Anilin in salzsaures Anilin übergeführt wurde, das mit Wasser ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus sich bald schöne, weisse Nadeln ausschieden, die noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Stickstoffbestimmung.

0,1992 g angewandter Substanz ergaben bei einem

Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 21° C. 20,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,64 % N.

II. Stickstoffverbindung.

0,2143 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 24° C. 22,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,73 % N.

Verbrennung.

0,2762 g angewandter Substanz ergaben 0,1673 g H_2O und 0,6891 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,73 % H und 68,84 % C.

Für die Verbindung wurde

Berechnet;	Gefunden:	
	I.	II.
N = 11,51 %	11,64 %	11,73 %
H = 6,57 %	6,73 %	—
C = 69,04 %	68,84 %	—

Die gemischte tertiäre Verbindung

$$C_6H_2(CH_3)_3NHP\begin{matrix}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

schmilzt bei 137° C., ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und gegen Säuren und Alkalien beständig.

Pseudocumidin-n-phosphinoxyd.

$$O=P\begin{matrix}NHC_6H_2(CH_3)_3\\NHC_6H_2(CH_3)_3\\NHC_6H_2(CH_3)_3.\end{matrix}$$

Analog der Darstellung der tertiären Verbindung des Mesidins wurde auch obige Verbindung erhalten, indem in einem Reagensglase 6 Moleküle trocknes Pseudocumidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid gelinde über der Flamme so lange erwärmt wurden, bis der Inhalt sich vollständig gelöst hatte. Sodann wurde die entstandene braune Lösung mit Wasser behandelt, worin dieselbe zu

einer kompakten Masse erstarrte. Nach dem Entfernen des salzsauren Salzes vermittelst Wassers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert und die Verbindung in Form von gelblich braunen Blättchen erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

0,1576 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 24° C. 13,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,56 % N.

Verbrennung.

0,1852 g angewandter Substanz ergaben 0,1382 g H_2O und 0,4882 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 8,29 % H und 71,94 % C.

Für die Verbindung wurde

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,35 %	9,56 %
H = 8,01 %	8,29 %
C = 72,16 %.	71,94 %.

Das Pseudocumidin-n-phosphinoxyd krystallisiert in gelblichen Blättchen, die bei 65° C. schmelzen. Dieselben sind löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung beständig.

Phosphorsäureimidoamid des Mesidins.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH$$
$$C_6H_2(CH_3)_3N{=}PO.$$

Bei dem Versuch, das Dimesidin-n-oxychlorphosphin darzustellen, gelangte ich zu folgendem überraschenden Ergebnis.

In einem Kölbchen wurden am Rückflusskühler vier Moleküle völlig reines, staubtrocknes und staubfeines salzsaures Mesidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden bei 145° C. im Ölbade erhitzt. Unter lebhafter Salzsäuregasentwicklung verwandelte sich der Kolbeninhalt in eine graue, amorphe Masse.

Um das noch unverändert gebliebene salzsaure Mesidin und die in geringen Mengen gebildete primäre Verbindung

$$C_6H_2(CH_3)_3NHPOCl_2$$

zu entfernen, wurde der Kolbeninhalt einige Male mit heissem Wasser ausgezogen. Den Rückstand behandelte ich sodann mit Alkohol, worin sich derselbe in der Kälte sehr schwer löste. Erst unter Anwendung von sehr viel heissem Alkohol gelang es mir, die Verbindung in Lösung zu bringen. Beim Erkalten krystallisierte der Körper in schneeweissen, seidenartigen Fäden aus, die, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die Verbindung schmilzt bei 240° C. zu einer klaren Flüssigkeit.

Die vollständige Analyse ergab folgende Resultate:

Phosphorbestimmung.

0,2579 g angewandter Substanz ergaben 0,0871 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,43 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,2240 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 14° C. 16 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 8,47 % N.

Verbrennung.

0,2112 g angewandter Substanz ergaben 0,1506 g H_2O und 0,5287 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 7,92 % H und 68,27 % C.

Die durch die Analyse gefundenen Werte führten zu folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3NH \\ C_6H_2(CH_3)_3N \end{matrix} \Big\rangle PO.$$

Für dieselbe wurde

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,87 %	9,43 %
N = 8,91 %	8,47 %
H = 7,32 %	7,92 %
C = 68,79 %.	68,27 %.

Das Phosphorsäureimidoamid ist ein sehr beständiger Körper, löst sich schwer in Eisessig und Alkohol, zersetzt sich mit Phenol und Naphtalin. Mit konzentrierter Salzsäure im Schiessrohr auf 200° C. erhitzt, trat eine Spaltung ein.

Da dieser Körper sich schwer in Eisessig löst und durch Phenol und Naphtalin zersetzt wird, so konnten die Molekulargewichtsbestimmungen, die ich nach der Raoult-schen Erstarrungsmethode ausführte, keine richtigen Resultate ergeben.

Verhalten des Phosphorsäureimidoamids gegen Salpetersäure.

Um die Nitrierung des Phosphorsäureimidoamids auszuführen, wurde eine kleine Menge der Verbindung in heissem Eisessig gelöst und zu der heissen Flüssigkeit 3–4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzugesetzt, wobei sehr bald eine Gelbfärbung eintrat. Das Gemisch wurde sodann über der Flamme vorsichtig so lange erhitzt, bis dasselbe eine orangenrote Farbe angenommen hatte. Die noch warme Lösung in Wasser gegossen, ergab einen orangenroten Niederschlag, der, mit Wasser einige Male ausgewaschen und in heissem Eisessig gelöst, in schönen gelben Nadeln auskrystallisierte.

Die so erhaltenen gelben Nadeln wurden abgepresst und auf Thontellern über Schwefelsäure getrocknet.

Der nitrierte Körper schmilzt bei 165° C. zu einer klaren Flüssigkeit.

Beim Erhitzen der vollständig trocknen Krystalle auf einem Platinblech verpufften dieselben unter starker Rauchentwicklung.

Der Körper löst sich nur in heissem Eisessig.

Phosphorsäureimidoamid des Pseudocumidins.

$$C_6H_2(CH_3)_3NH$$
$$C_6H_2(CH_3)_3N{=}PO.$$

Auf ähnliche Weise, wie das Phosphorsäureimidoamid

des Mesidins erhalten wurde, stelle ich auch die dementsprechende Verbindung des Pseudocumidins dar.

Auf vier Moleküle trocknes und staubfeines salzsaures Pseudocumidin liess ich in einem Kölbchen 50 Stunden bei 150° C. im Ölbade ein Molekül Phosphoroxychlorid einwirken. Nach dieser Zeit hatte die Salzsäurentwicklung aufgehört und sich der Kolbeninhalt in eine feste kompakte Masse verwandelt. Der Inhalt wurde in einem Mörser fein zerrieben und durch Behandeln mit heissem Wasser von dem noch unverändert gebliebenen salzsauren Pseudocumidin und der in geringen Spuren gebildeten primären Verbindung

$$C_6H_2(CH_3)_3NHPOCl_2$$

befreit. Der Rückstand wurde abermals im Mörser zerrieben und sodann in sehr viel heissem Alkohol gelöst, woraus der Körper beim Erkalten in schneeweissen, langen, dünnen Nadeln, die seidenen Fäden ähnlich sehen, auskrystallisierte.

Einige Male mit Alkohol ausgewaschen, wurden die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 217° C.

Die vollständige Analyse ergab folgende Werte:

Phosphorbestimmung.

0,2533 g angewandter Substanz ergaben 0,02410181 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,51 % P.

I. Stickstoffbestimmung.

0,2630 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 768 mm und einer Temperatur von 12° C. 18,8 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 8,57 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1977 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 13° C. 15,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,32 % N.

Verbrennung.

0,2421 g angewandter Substanz ergaben 0,1627 g H_2O und 0,6089 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 7,47 % H und 68,60 % C.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen führten zu folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3NH \\ C_6H_2(CH_3)_3N \end{matrix} \Big\rangle PO.$$

Für dieselbe wurde

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
P =	9,87 %	9,51 %	— %
N =	8,91 %	8,57 %	9,32 %
H =	7,32 %	7,47 %	—
C =	68,79 %.	68,60 %.	—

Auch dieses Phosphorsäureimidoamid ist ein sehr beständiger Körper, löst sich schwer in heissem Alkohol und in Eisessig, wird von Phenol und Naphtalin zersetzt. Wegen der angeführten Eigenschaften führten die Molekulargewichtsbestimmungen zu keinem positiven Ergebnis.

Der Körper lässt sich, analog der entsprechenden Verbindung des Mesidins, leicht nitrieren.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Phenetidin.

Zur Gewinnung des

Phenetidin-n-oxychlorphosphins

$$C_6H_4(O.C_2H_5)NHPOCl_2$$

liess ich im Ölbade bei 130—135° C. 40 g Phosphoroxychlorid auf 13 g trocknes salzsaures Phenetidin einwirken. Nach Verlauf von 3 Stunden hörte die Salzsäuregasentwicklung auf, und der Kolbeninhalt hatte sich in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt, die beim Erkalten

schnell erstarrte. Durch Ausziehen mit heissem wasserfreien Petroläther erhielt ich schneeweisse Krystalle in Form von Nadeln. Da jedoch der grösste Teil des Kolbeninhalts nicht von Petroläther angegriffen wurde, so löste ich denselben mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther. Nach einiger Zeit schieden sich aus der Lösung Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren weisse Nadeln ergaben. Diese Nadeln wurden schnell mit Filtrierpapier abgepresst und im Exsikkator über Paraffin und Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Chlorbestimmung.

0,2104 g angewandter Substanz ergaben 0,2349 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 27,61 % Cl.

II. Chlorbestimmung.

0,2012 g angewandter Substanz ergaben 0,2243 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 27,57 % Cl.

III. Chlorbestimmung.

0,2042 g angewandter Substanz ergaben 0,2293 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 27,78 % Cl.

I. Phosphorbestimmung.

0,2174 g angewandter Substanz ergaben 0,0980 g $P_2O_7Mg_2$, entsprechend einem Gehalte von 12,59 % P.

II. Phosphorbestimmung.

0,1983 g angewandter Substanz ergaben 0,0874 g $P_2O_7Mg_2$, entsprechend einem Gehalte von 12,30 % P.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cl = 27,95 %	27,61 %	27,57 %	27,78 %
P = 12,20 %.	12,59 %	12,30 %	— %.

Das Phenetidin-n-oxychlorphosphin krystallisiert in weissen Nadeln, die bei 84° C. schmelzen, leicht löslich sind in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Von Wasser wird die Verbindung zersetzt, durch Alkalien in das Alkalisalz der N-Phosphinsäure übergeführt.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im August 1895.